

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Dezember 2004 (16.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/108836 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09B 57/04, 17/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005459

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Mai 2004 (21.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 26 211.3 11. Juni 2003 (11.06.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brüningstrasse 50,
65929 Frankfurt Am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HECKMANN, Helno
[DE/DE]; Alt-Niederhofheim 65, 65835 Liederbach (DE).
METZ, Hans, Joachim [DE/DE]; Jahnstrasse 36, 64285
Darmstadt (DE).

(74) Anwälte: HÜTTER, Klaus usw.; Clariant Service GmbH,
Patente, Marken, Lizenzen, Am Unisys-Park 1, 65843
Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

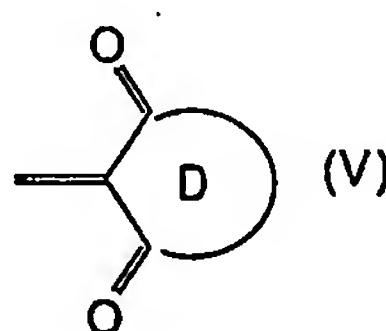
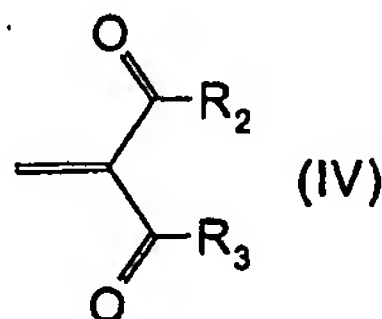
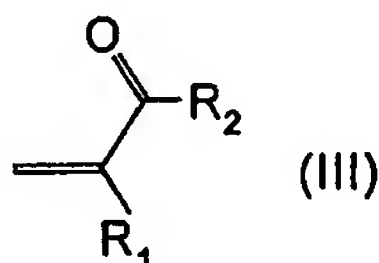
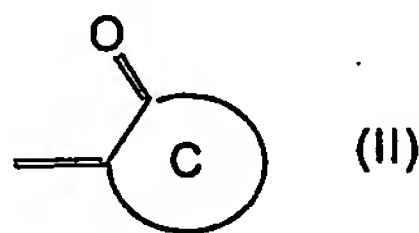
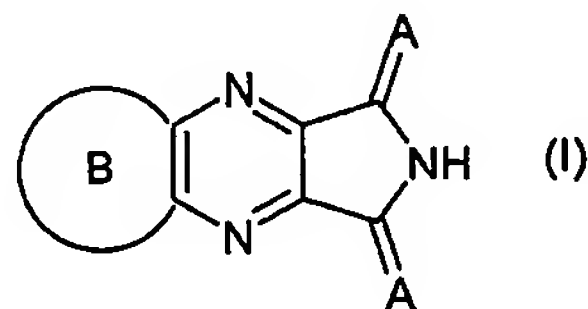
Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: HETEROCYCLIC COLORANTS BASED ON DIAZABENZOISOINDOLES

(54) Bezeichnung: HETEROCYCLISCHE FARBMITTEL AUF BASIS VON DIAZABENZOISOINDOLEN



(57) Abstract: The invention relates to novel
colorants of formula (I), wherein A represents
a group of general formulas (II), (III), (IV) or
(V), and B represents a substituted or unsub-
stituted ortho-C₆-C₁₈ arylene, wherein C and
D represent an alicyclic or heterocyclic group.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung
betrifft neue Farbmittel der Formel (I), worin
A eine Gruppe der allgemeinen Formeln (II),
(III), (IV) oder (V) ist, und B ein substituiertes
oder unsubstituiertes ortho-C₆-C₁₈-Arylen
bedeutet, worin C und D für eine alicyclische
oder heterocyclische Gruppe stehen.

WO 2004/108836 A1

Beschreibung

Heterocyclische Farbmittel auf Basis von Diazabenzoisindolen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft neue organische Farbmittel.

Auf dem Gebiet der Farbpigmente besteht eine ständige Marktnachfrage nach neuen Farbnuancen, die hohe Migrations-, Licht und Lösungsmittlechtheiten, gute Wärmestabilitäten und eine hohe Färbekraft aufweisen.

10

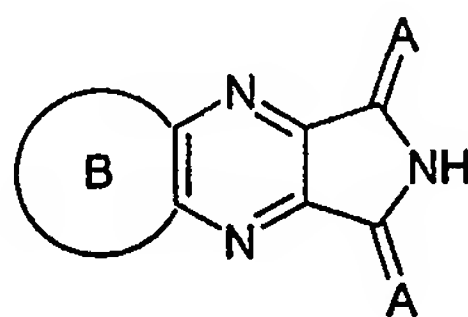
In US 4,166,179 werden unter anderem Pigmente beansprucht, die sich von 4,7-Diazaisoindol ableiten, eine zusätzliche Benzannellierung am Indolgerüst ist dabei jedoch nicht beschrieben.

- 15 Es bestand die Aufgabe, neue Farbmittel zum Einfärben oder Pigmentieren von organischen oder anorganischen, hoch- oder niedermolekularen, insbesondere hochmolekularen organischen Materialien zu finden, die von einfach zugänglichen Zwischenprodukten ausgehen.

- 20 Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe überraschenderweise durch Verbindungen der Formel (I) gelöst wird.

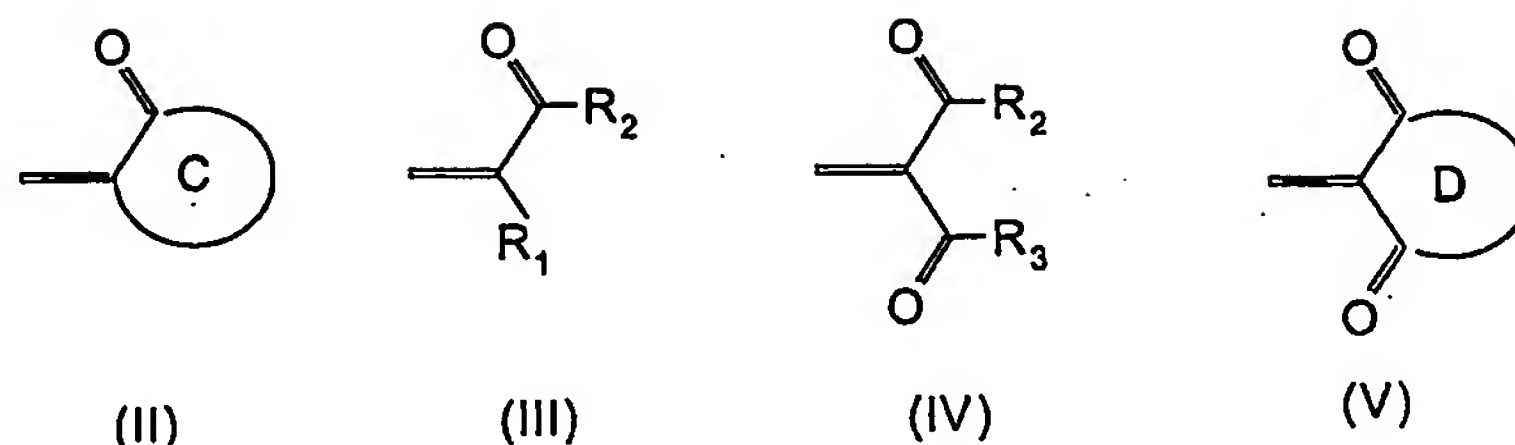
Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

25



(I)

worin A eine Gruppe der allgemeinen Formel (II), (III), (IV) oder (V) ist



worin C und D für eine alicyclische oder heterocyclische Gruppe stehen;

R_1 für CN oder für einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S steht,

- 5 und R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{24} -Aryl, OH, OR_4 oder NR_4R_5 bedeuten, worin R_4 und R_5 gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch 1, 2, 3 oder 4 Reste Halogen, R^0 , OR^0 , SR^0 , NH_2 , NHR^0 , NR^0_2 , NO_2 , $COOH$, $COOR^0$, $CONH_2$, $CONHR^0$, $CONR^0_2$, CN, SO_3H , $SO_2(OR^0)$, SO_2R^0 , SO_2NHR^0 , $SO_2NR^0_2$ oder durch einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S substituiertes C_6 - C_{24} -Aryl oder einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S stehen,

wobei R^0 für C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_6 - C_{24} -Aryl steht;

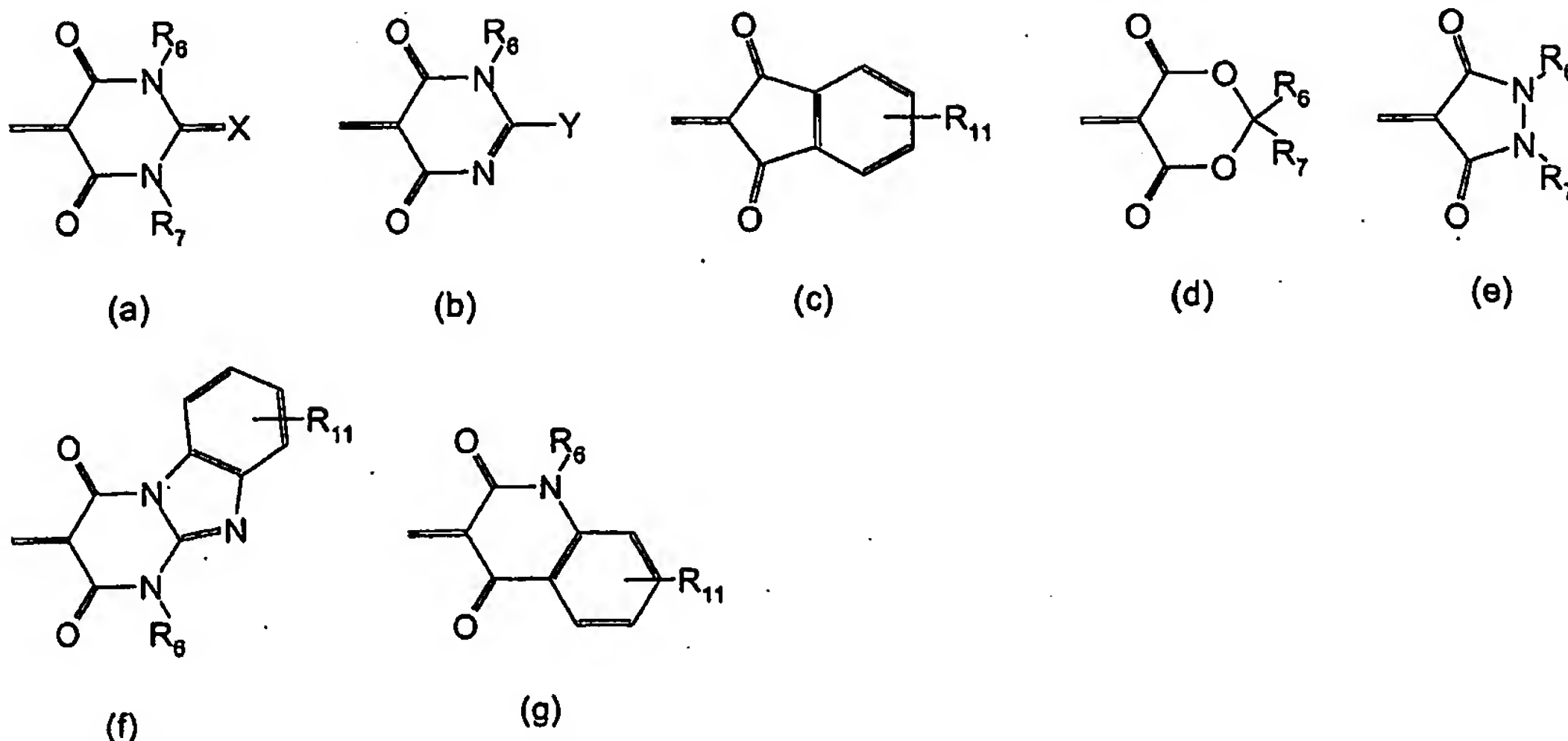
- 15 und B unsubstituiertes oder 1- bis 4-fach substituiertes ortho- C_6 - C_{18} -Arylen bedeutet,

wobei als Substituenten vorzugsweise Halogene, R^0 , OR^0 , SR^0 , NH_2 , NHR^0 , NR^0_2 , NO_2 , $COOH$, $COOR^0$, $CONH_2$, $CONHR^0$, $CONR^0_2$, CN, SO_3H , $SO_2(OR^0)$, SO_2R^0 , SO_2NHR^0 , $SO_2NR^0_2$ oder ein 5- bis 7-gliedriger heteroaromatischer Rest mit 1, 2

- 20 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S in Betracht kommen.

Bevorzugt sind weiterhin Verbindungen der Formel (I), worin B ortho-Phenylene oder 2,3-Naphthylen ist.

- 25 Besonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I), worin A einen zweiwertigen alicyclischen oder heterocyclischen Rest der Formeln (a) bis (g) bedeutet,



- 5 wobei R₆ und R₇ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₂₅-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₁-C₂₅-Alkyl-(C₆-C₁₀-aryl), einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S, -(CH₂)_n-COR₈ oder -(CH₂)_m-OR₉, stehen, worin R₈ für Hydroxy, Amino, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach mit Hydroxy oder Amino substituiertes
- 10 C₁-C₂₅-Alkoxy, C₁-C₂₅-Alkylamino, Di-(C₁-C₂₅-alkyl)-amino, C₁-C₂₅-Alkyl-(C₆-C₁₀-aryl)-amino, (C₆-C₂₄-Aryl)-amino, Di-(C₆-C₂₄-Aryl)-amino, C₁-C₂₅-Alkyl-(C₆-C₁₀-aryl)-amino, oder C₂-C₂₄-Alkenyloxy steht, und R₉ für Wasserstoff oder -CO-(C₁-C₂₅-Alkyl) steht, und n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 0 bis 6, bevorzugt 1 bis 4, stehen, und worin
- 15 in R₆, R₇, R₈ und R₉ eine C-C-Einheit auch durch eine Ethereinheit C-O-C ersetzt sein kann,
- X für =O, =S oder =NR₁₀ steht, worin R₁₀ eine der Bedeutungen von R₆ hat,
- Y für Wasserstoff, R₇, OR₇, SR₇, NHCN oder NR₇R₁₀ steht,
- und R₁₁ Wasserstoff, Halogen, CN, R₇, OR₇, SR₇, NR₇R₁₀, NO₂, SO₂(OR₇), SO₂R₇,
- 20 SO₂NHR₇, SO₂N(R₇)₂ oder PO₂(OR₇) bedeutet.

R₆ und R₇ sind besonders bevorzugt Wasserstoff, C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl, Benzyl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, Hydroxycarbonyl-C₀-C₆-alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxycarbonyl-C₀-C₆-alkyl, Aminocarbonyl-C₀-C₆-alkyl, C₁-C₁₈-Alkylaminocarbonyl-C₀-C₆-alkyl, C₆-C₁₀-

25

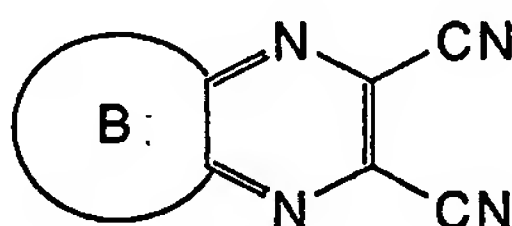
Arylamincarbonyl-C₀-C₆-alkyl, Di(C₁-C₁₈-alkyl)-aminocarbonyl-C₀-C₆-alkyl, C₁-C₁₈-Alkyl-C₆-C₁₀-arylamincarbonyl-C₀-C₆-alkyl und Di(C₆-C₁₀-aryl)-aminocarbonyl-C₀-C₆-alkyl.

- 5 R₈ ist besonders bevorzugt Hydroxy, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₁-C₁₈-Alkylamino, Di(C₁-C₁₈-alkyl)-amino, Benzylamino, C₆-C₁₀-Arylamino, Di(C₆-C₁₀-aryl)-amino oder (C₂-C₁₈)-Alkenyloxy.

- 10 R₁₁ ist besonders bevorzugt Wasserstoff, Cl, Br, C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Benzyl, C₆-C₁₀-Aryl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₁-C₁₈-Alkylthio, C₆-C₁₀-Arylthio, C₁-C₁₈-Alkylamino, C₆-C₁₀-Arylamino, Di(C₁-C₁₈-alkyl)-amino, C₁-C₁₈-Alkyl-(C₆-C₁₀-aryl)-amino, Di(C₆-C₁₀-aryl)-amino, SO₃H, C₁-C₁₈-Alkoxysulfonyl, C₁-C₁₈-Alkylsulfonyl, C₁-C₁₈-alkylaminosulfonyl und Di(C₁-C₁₈-alkyl)-aminosulfonyl.

15

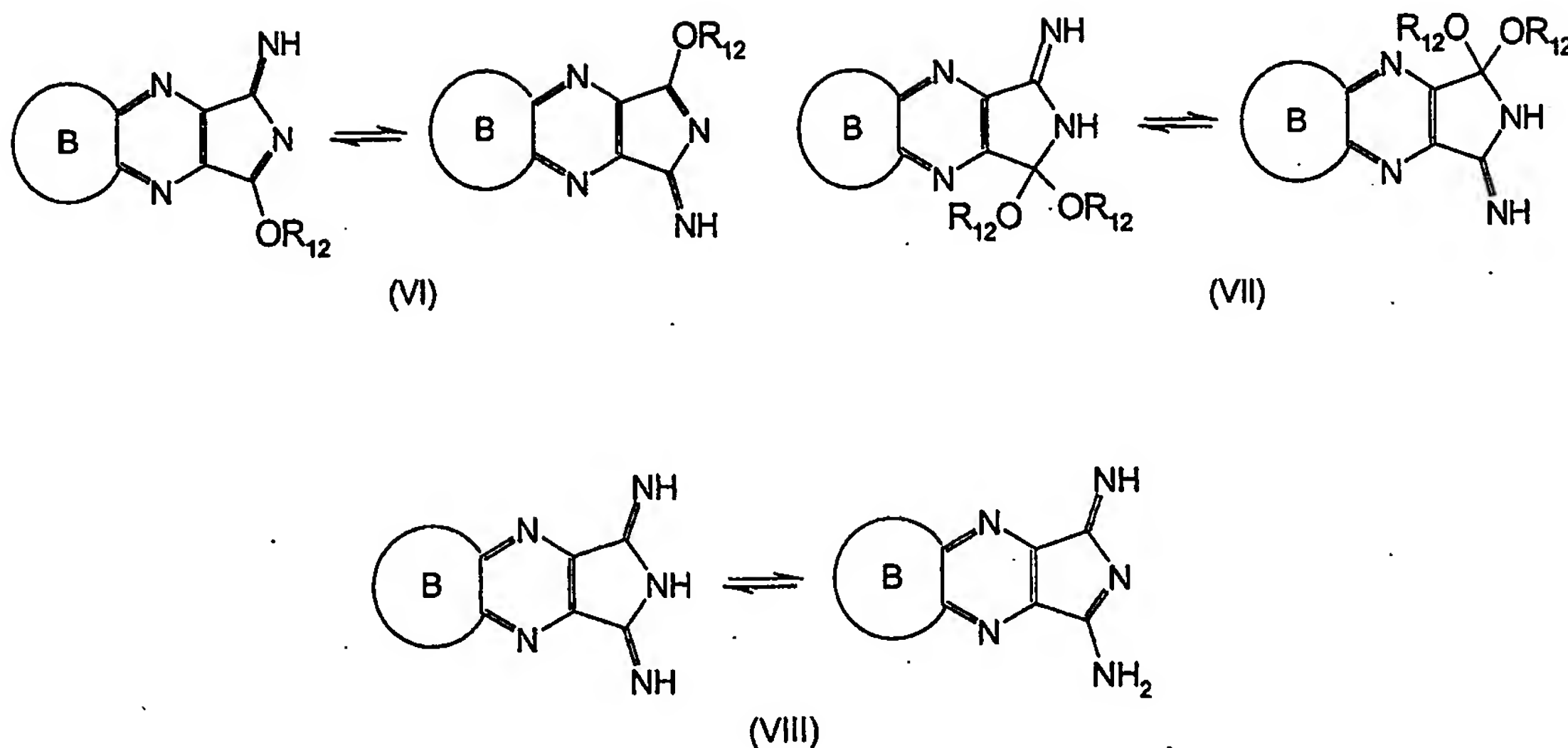
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) durch Umsetzung eines 2,3-Dicyanochinoxalins der Formel (XIV)



(XIV)

20

- mit insgesamt mindestens 2 Äquivalenten Ammoniak und/oder Alkoholaten MOR₁₂, worin M Natrium oder Kalium bedeutet, wie z.B. Natriummethylat, Natriummethylat, Natriumamylat, Kaliummethylat oder Kalium-*tert.*-butylat, zu di-
 25 oder monoiminosubstituierten Diazabenzisindolen, die 0 bis 2 Alkoxy substituenten tragen, beispielhaft repräsentiert durch Verbindungen der Formeln (VI), (VII) oder (VIII),



5

worin R₁₂ für C₁-C₁₈-Alkyl oder -(CH₂)_m-OH steht und m eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 bedeutet, und eine C-C- Einheit auch durch eine Ethereinheit C-O-C ersetzt werden kann,

in einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch unter basischen bis neutralen

10 Bedingungen bei einer Temperatur von -20 bis 120°C, bevorzugt 0 bis 100°C, besonders bevorzugt 20 bis 80°C,

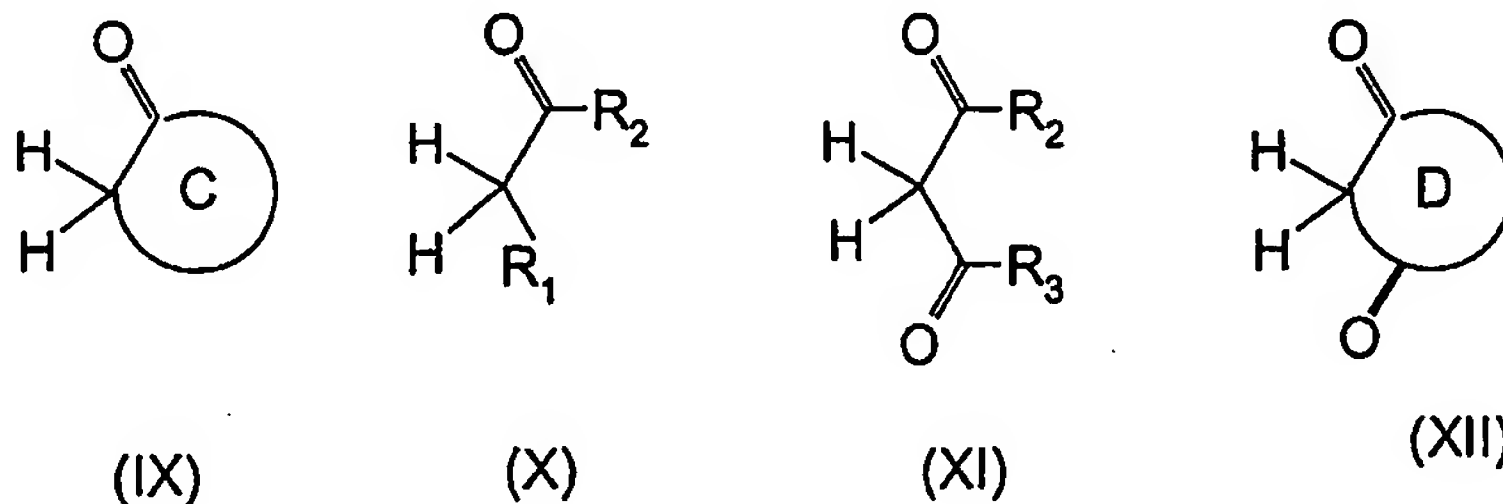
die anschließend nach Zwischenisolierung oder ohne zwischenisoliert zu werden

in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter neutralen bis sauren

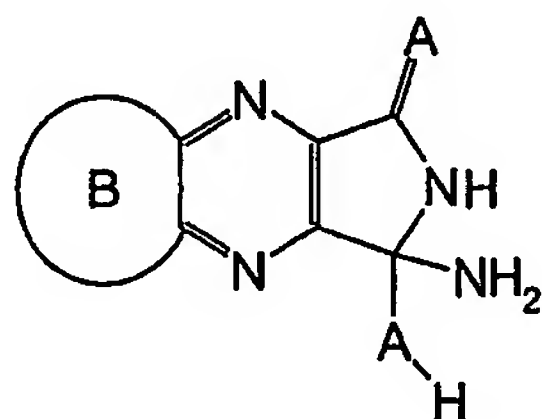
Bedingungen, vorzugsweise in Gegenwart einer organischen Säure, wie z.B.

15 Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, oder einer anorganischen Säure, wie z.B. Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure, und zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von 10 bis 250°C, insbesondere 20 bis 200°C, besonders bevorzugt 30 bis 150°C, mit mindestens 2 Äquivalenten einer Verbindung der Formeln (IX), (X), (XI) oder (XII)

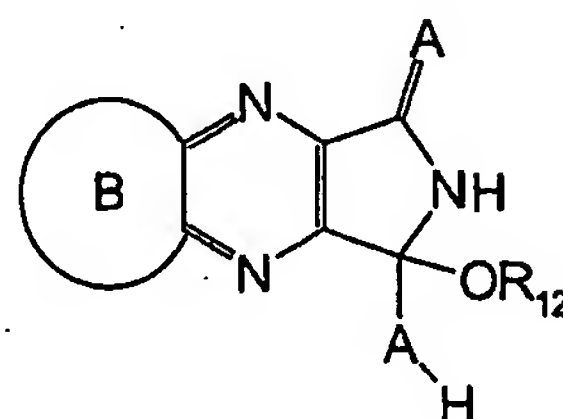
20



worin C, D, R₁, R₂ und R₃ wie vorstehend definiert sind,
zu einem weiteren Zwischenprodukt der allgemeinen Formel (XIIIa) oder (XIIIb)
umgesetzt werden



(XIIIa)



(XIIIb)

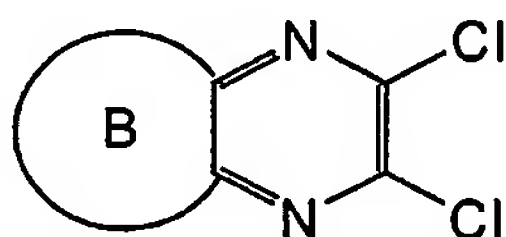
5

von dem anschließend ein Mol Ammoniak oder HOR₁₂ eliminiert wird.

Die Eliminierung von Ammoniak und/oder HOR₁₂ zu den erfindungsgemässen
Verbindungen der Formel (I) erfolgt zweckmäßigerweise bei einer Temperatur von
10 -30 bis 250°C, bevorzugt -20 bis 200°C, besonders bevorzugt 0 bis 150°C,
vorzugsweise in Gegenwart eines Lösemittels wie Wasser, Methanol, Ethanol,
Glykolen, Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Toluol, sowie besonders
bevorzugt in Gegenwart einer organischen Säure, wie z.B. Ameisensäure,
Essigsäure oder Propionsäure, oder in Gegenwart einer anorganischen Säure, wie
15 z.B. Schwefelsäure, Salzsäure oder Phosphorsäure.

2,3-Dicyanochinoxaline der Formel (XIV) können gemäß Liebigs Ann. Chem.
1981, 2, Seiten 333-341, durch Umsetzung von entsprechenden
2,3-Dichlorchinoxalinen der Formel (XV)

20



(XV)

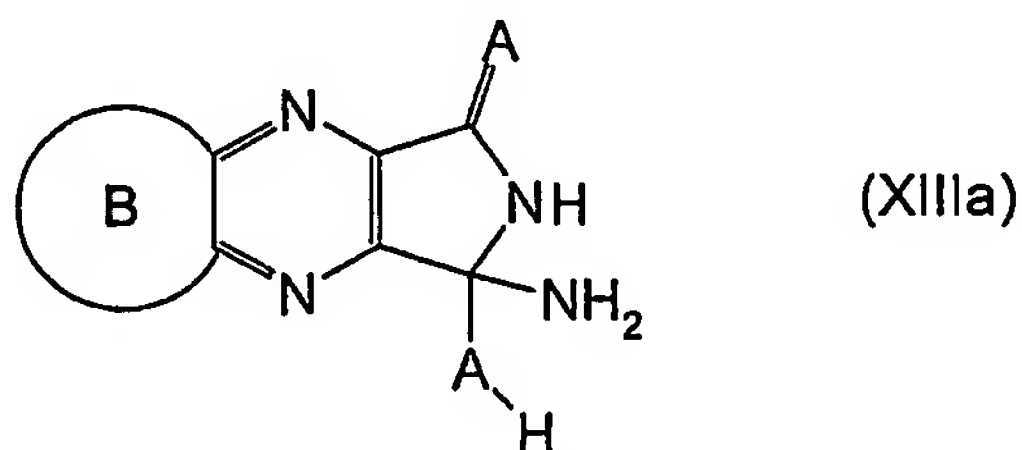
mit mindestens der zweifachen molaren Menge Tetraethylammoniumcyanid in
DMSO hergestellt werden.

25 Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass auch ein Cyanid eines
Hauptgruppen- oder Überganggruppenmetalls in einem organischen

Lösungsmittel in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators bei erhöhten Temperaturen eingesetzt werden kann. Bevorzugt sind Cyanide eines Alkali- oder Erdalkalimetalls, CuCN , $\text{Zn}(\text{CN})_2$ oder $\text{Fe}(\text{CN})_2$, vorzugsweise Natriumcyanid. Vorzugsweise geschieht die Umsetzung von Verbindungen der allgemeinen Formel (XV) in einem organischen Lösungsmittel, das eine hohe Dielektrizitätskonstante aufweist, wie zum Beispiel DMSO, DMF, Dimethylacetamid, NMP, Acetonitril, Sulfolan und Dioxolan, bevorzugt DMSO und NMP, insbesondere DMSO, in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators, ausgewählt aus der Gruppe der quarternären Alkylammoniumsalze, insbesondere quarternäre Alkylammoniumhalogenide, wie beispielsweise Distearyl dimethylammoniumchlorid, Trimethylbenzylammoniumbromid oder Tetrabutylammoniumchlorid, bei Temperaturen von 0 bis 150°C , insbesondere bei 10 bis 100°C , vorzugsweise bei 20 bis 80°C . Der Vorteil des neuen Verfahrens liegt darin, dass von dem preisgünstigeren und im Gegensatz zum organischen Cyanid weniger hygroskopischen Natriumcyanid, das zudem eine deutlich geringere Toxizität aufweist, ausgegangen werden kann, und dass der Phasentransferkatalysator in unterstöchiometrischer molarer Menge, bevorzugt in 0,01 bis 0,9 fache molarer Menge, bezogen auf das Ausgangsprodukt der Formel (XV), eingesetzt werden kann.

20

Die vorliegende Erfindung betrifft des weiteren ein Zwischenprodukt der allgemeinen Formel (XIIIa),



25 Erfindungsgemäße Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden zum Einfärben oder Pigmentieren von organischen oder anorganischen, hoch- oder niedermolekularen, insbesondere hochmolekularen organischen Materialien verwendet.

Je nach Art ihrer Substituenten und des zu färbenden hochmolekularen organischen Materials können die erfindungsgemäßen Verbindungen als polymerlösliche Farbstoffe oder als Pigmente verwendet werden. Im letzteren Fall ist es vorteilhaft, die bei der Synthese anfallenden Produkte (Rohpigmente) durch

5 Nachbehandlung in organischen Lösungsmitteln, in denen die Pigmente selbst nicht gelöst werden, und bei erhöhten Temperaturen, beispielsweise bei 60 bis 200°C, insbesondere bei 70 bis 150°C, vorzugsweise bei 75 bis 100°C, in eine feindisperse Form mit oft weiter verbesserten Pigmenteigenschaften zu überführen. Die Nachbehandlung wird vorzugsweise mit einer Mahl- oder

10 Knetoperation kombiniert.

Die erfindungsgemäßen Farbmittel eignen sich ausgezeichnet zum Färben von hochmolekularen Materialien, die organischer oder anorganischer Natur sein können, und Kunststoffe und/oder Naturstoffe bedeuten. Es kann sich zum

15 Beispiel um Naturharze, trocknende Öle, Kautschuk oder Casein handeln. Es kann sich aber auch um abgewandelte Naturstoffe handeln, wie beispielsweise Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viskose, Cellulosederivate, wie Celluloseester oder Celluloseether, und insbesondere um vollsynthetische organische Polymere (Kunststoffe), die durch Polymerisation, Polykondensation

20 oder Polyaddition erhalten werden können. Aus der Klasse der durch Polymerisation hergestellten Kunststoffe seien besonders folgende genannt: Polyolefine, wie zum Beispiel Polyethylen, Polypropylen, Polyisobutylen, und substituierte Polyolefine, wie beispielsweise Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylacetale, Polyacrylnitril, Polyacrylsäure,

25 Polymethacrylsäure, Polyacrylsäure- und Polymethacrylsäureester oder Polybutadien, sowie Copolymerisate davon.

Aus der Klasse der durch Polyaddition und Polykondensation hergestellten Kunststoffe seien genannt: Polyester, Polyamide, Polyimide, Polycarbonate, Polyurethane, Polyether, Polyacetale, sowie die Kondensationsprodukte von

30 Formaldehyd mit Phenolen (Phenoplaste) und die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin (Aminoplaste). Weiterhin kann es sich auch um Silikone oder Silikonharze handeln.

Solche hochmolekularen Materialien können einzeln oder in Gemischen als plastische Massen, Schmelzen oder in Form von Spinnlösungen vorliegen. Sie können auch in Form ihrer Monomeren oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke oder Druckfarben vorliegen, wie Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und Formaldehydharze oder Acrylharze.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich demzufolge als Farbmittel in Anstrichfarben auf öliger oder wässriger Grundlage, in Lacken verschiedener Art, Tarnfarben, zum Spinnfärben, zum Massefärben oder Pigmentieren von Kunststoffen, in Druckfarben für das graphische Gewerbe, wie zum Beispiel im Papier-, Textil- oder Dekorationsdruck, und in der Papiermassefärbung, zur Herstellung von Tinten, Ink-Jet Tinten auf wässriger oder nichtwässriger Basis, Mikroemulsionstinten und Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind auch geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. Ein- oder Zweikomponentenpulvertönern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Latextoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.

Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

Desweiteren sind die erfindungsgemäßen Verbindungen geeignet als Farbmittel in Pulvern und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit
5 carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

10

Außerdem sind die erfindungsgemäßen Verbindungen als Farbmittel in Tinten, vorzugsweise Ink-Jet Tinten, wie z.B. auf wäßriger oder nichtwäßriger Basis, Mikroemulsionstinten sowie in solchen Tinten, die nach dem hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

15 Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen.

Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler).

20 Mikroemulsionstinten enthalten 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.

25 "Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer erfindungsgemäßer Verbindungen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder
30 Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmen flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-%

- Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Verbindungen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöser"); 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-%
- 5 Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B. Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein.

- Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Farbmittel auch für Farbfilter, sowohl für die additive wie auch für die subtraktive Farberzeugung, sowie als Farbmittel für
- 10 elektronische Tinten („electronic inks" bzw. „e-inks") oder „electronic paper" („e-paper") geeignet.

- Bei der Herstellung sogenannter Farbfilter, sowohl reflektierender wie durchsichtiger Farbfilter, werden Pigmente in Form einer Paste oder als
- 15 pigmentierte Photoresists in geeigneten Bindemitteln (Acrylate, Acrylester, Polyimide, Polyvinylalkohole, Epoxide, Polyester, Melamine, Gelantine, Caseine) auf die jeweiligen LCD-Bauteilen (z.B. TFT-LCD= Thin Film Transistor Liquid Crystal Displays oder z.B. ((S) TN-LCD = (Super) Twisted Nematic-LCD) aufgebracht. Neben einer hohen Thermostabilität ist für eine stabile Paste bzw.
- 20 einem pigmentierten Photoresist auch eine hohe Pigmentreinheit Voraussetzung.

Darüber hinaus können die pigmentierten Color Filter auch durch Ink Jet-Druckverfahren oder andere geeignete Druckverfahren aufgebracht werden.

- 25 Die vorliegende Erfindung betrifft überdies die Verwendung der erfindungsgemäßen Farbmittel in optischen Schichten für die optische Datenspeicherung, bevorzugt für die optische Datenspeicherung, bei der ein Laser zum Schreiben der Daten verwendet wird. Die für diese Anwendung notwendige Löslichkeit der Farbmittel im Anwendungsmedium kann durch die Art und Anzahl
- 30 der Substituenten eingestellt werden.

Des weiteren eignen sich die erfindungsgemäßen Verbindungen als Farbmittel in Kosmetik, zur Einfärbung von Saatgut und zur Einfärbung von Mineralölen, Schmierfetten und Wachsen.

- 5 Je nach Art der Substituenten der erfindungsgemäßen Verbindungen, zeichnen sich die erhaltenen Färbungen durch gute Hitze-, Licht- und Wetterechtheit, Chemikalienbeständigkeit und die sehr guten applikatorischen Eigenschaften, z.B. Kristallisierbarkeit und Dispergierbarkeit und insbesondere durch ihre Migrier-, Ausblüh-, Überlackier- und Lösungsmitteltrennbarkeit aus. Die als polymerlösliche
10 Farbstoffe eingesetzten Verbindungen weisen naturgemäß nur eine geringe oder eingeschränkte Lösungsmitteltrennbarkeit auf.

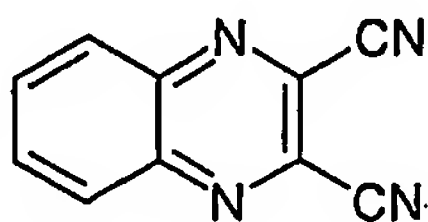
- Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet eine Zusammensetzung, enthaltend ein organisches oder anorganisches, hochmolekulares oder niedermolekulares,
15 insbesondere hochmolekulares organisches Material, und mindestens eine erfindungsgemäße Verbindung in einer färbend wirksamen Menge, in der Regel im Bereich von 0,005 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das organische oder anorganische Material.

20 Beispiele

Zwischenprodukte

Beispiel A: 2,3-Dicyanochinoxalin

- 25 Ein Gemisch aus 10,0 g 2,3-Dichlorchinoxalin, 5,40 g Natriumcyanid und 9,32 g Benzyltrimethylammoniumchlorid wird in 500 ml DMSO 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter intensiver Rührung wird das Reaktionsgemisch auf 1000 ml Eiswasser gegossen, 1 Stunde gerührt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 60°C werden 8,03 g (89 % d.Th.) hellgrauer
30 Kristalle folgender Formel erhalten

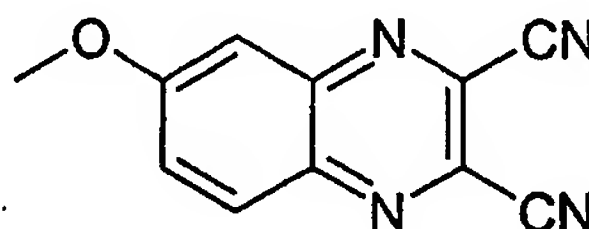


MS (m/e): 181 [M+H]⁺, 203 [M+Na]⁺

H-NMR (DMSO): 8.34 (m, 2H), 8.23 (m, 2H)

Beispiel B: 2,3-Dicyano-6-methoxychinoxalin

- 5 Ein Gemisch aus 31,1 g 2,3-Dichlor-6-methoxychinoxalin, 14,7 g Natriumcyanid und 2,79 g Benzyltrimethylammoniumchlorid wird in 210 ml DMSO 48 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter intensiver Rührung wird das Reaktionsgemisch auf 520 ml Eiswasser gegossen, 1 Stunde gerührt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 40°C werden 23,8 g (83 % d.Th.) hellgrauer
- 10 Kristalle folgender Formel erhalten

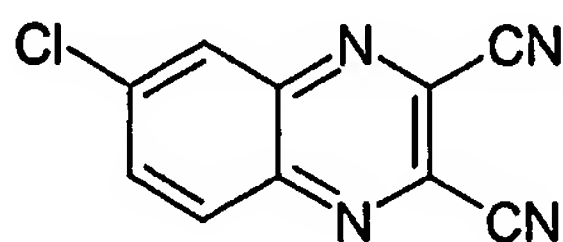


MS (m/e): 211 [M+H]⁺, 233 [M+Na]⁺

- 15 H-NMR (DMSO): 8.21 (d, 1H), 7.83 (dd, 1H), 7,68 (d, 1H), 4.02 (s, 3H)

Beispiel C: 6-Chlor-2,3-dicyano-chinoxalin

- Ein Gemisch aus 11,7 g 2,3,6-Trichlorchinoxalin, 5,39 g Natriumcyanid und 2,04 g Benzyltrimethylammoniumchlorid wird in 200 ml DMSO 24 Stunden bei
- 20 Raumtemperatur gerührt. Unter intensiver Rührung wird das Reaktionsgemisch auf 520 ml Eiswasser gegossen, 1 Stunde gerührt, abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 40°C werden 8,12 g (76 % d.Th.) eines grauen Pulvers einer Verbindung folgender Formel erhalten



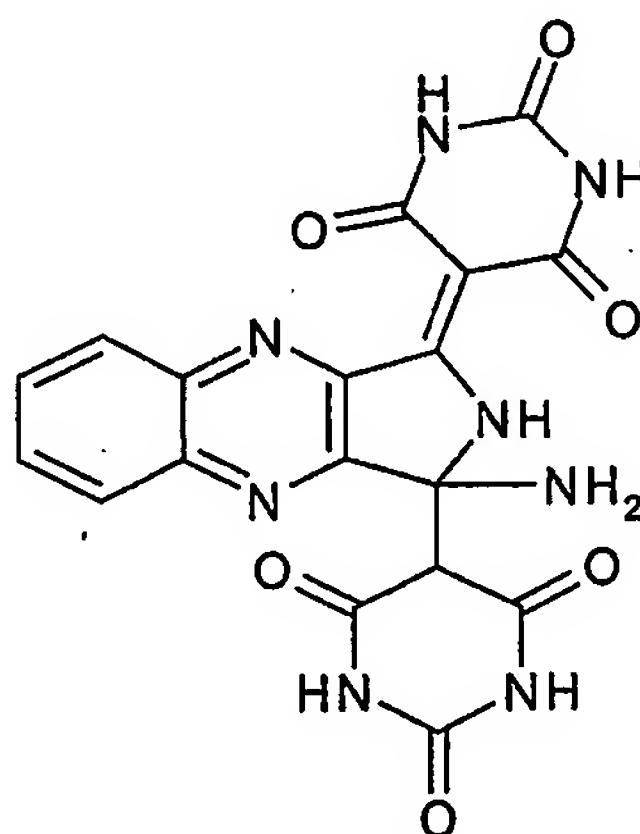
25

MS (m/e): 215 [M+H]⁺, 237 [M+Na]⁺

H-NMR (DMSO): 8.53 (d, 1H), 8.37 (d, 1H), 8.26 (dd, 1H)

Beispiel D: 1-Amino-1-(2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yl)-3-(2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-4,9-diazabenzof[f]isoindol

Zu einer Suspension von 175 g 2,3-Dicyanochinoxalin in 1700 ml Methanol werden bei 10°C 23,0 g Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) getropft und
5 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit 3500 ml Methanol verdünnt und nach Zugabe von 52,2 g Eisessig und 261 g Barbitursäure 6 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Methanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 154 g (84 % d.Th.) eines hellbraunen Pulvers der
10 folgenden Formel erhalten



Schmelzpunkt: >300°C

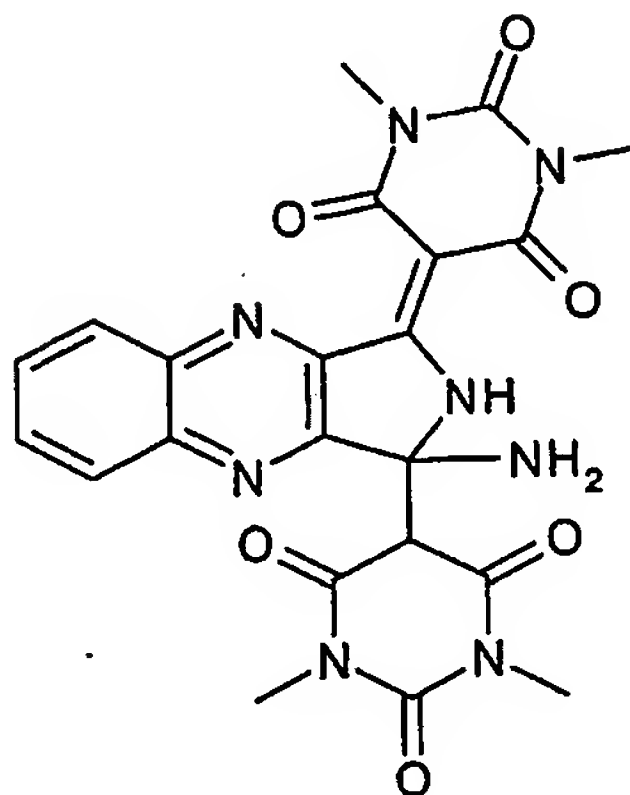
MS (m/e): 437 [M+H]⁺, 459 [M+Na]⁺

15

Beispiel E: 1-Amino-1-(1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yl)-3-(1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-4,9-diazabenzof[f]isoindol

Zu einer Suspension von 22,8 g 2,3-Dicyanochinoxalin in 180 ml Methanol werden
20 bei 10°C 3,0 g Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) getropft und 16h bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit 200 ml Methanol verdünnt und nach Zugabe von 6,8 g Eisessig und 41,6 g 1,3-Dimethylbarbitursäure 6 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Methanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es

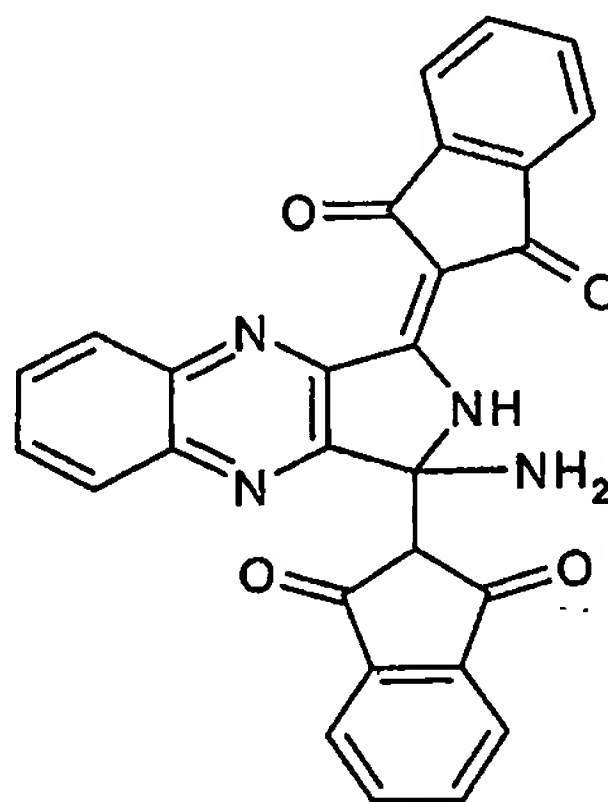
werden 33,3 g (54 % d.Th.) eines beige-braunen Pulvers der folgenden Formel erhalten



- 5 Schmelzpunkt: $>300^{\circ}\text{C}$
 MS (m/e): 493 $[\text{M}+\text{H}]^{+}$, 515 $[\text{M}+\text{Na}]^{+}$

Beispiel F: 1-Amino-1-(1,3-dioxoindan-2-yl)-3-(1,3-dioxoindan-2-yliden)-4,9-diazabenzof[f]isoindol

- 10 Zu einer Suspension von 17,5 g 2,3-Dicyanochinoxalin in 170 ml Methanol werden bei 10°C 2,3 g Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) getropft und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit 360 ml Methanol verdünnt und nach Zugabe von 5,2 g Eisessig und 29,8 g 1,3-Dioxoindan 6 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur
 15 filtriert, mit Methanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 31,5 g (69 % d.Th.) eines braunen Pulvers der folgenden Formel erhalten



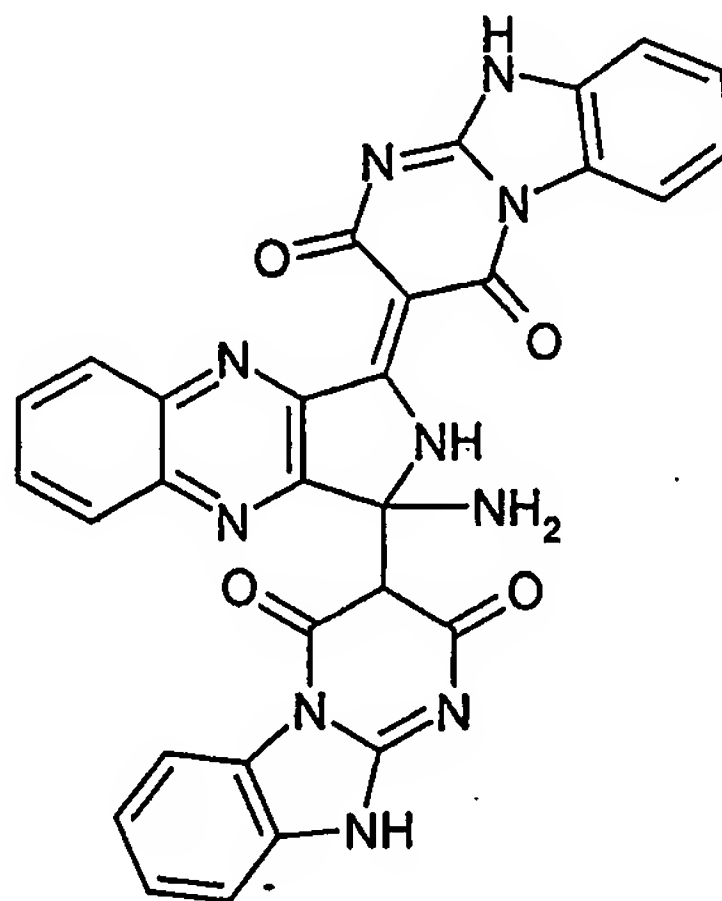
Schmelzpunkt: >300°C

MS (m/e): 473 [M+H]⁺, 495 [M+Na]⁺

5 Beispiel G: 1-Amino-1-(2,4-dioxo-10H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-3-yl)-3-(2,4-dioxo-10H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-3-yliden)-4,9-diazabenzof[*f*]isoindol

10 Zu einer Suspension von 10,0 g 2,3-Dicyanochinoxalin in 100 ml Methanol werden bei 10°C 1,1 g Natriummethylatlösung (30 % in Methanol) getropft und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung wird mit 200 ml Methanol verdünnt und nach Zugabe von 2,5 g Eisessig und 23,5 g 1H-Benz[4,5]-imidazo[1,2-a]-pyrimidin-2,4-dion 6 Stunden am Rückfluss gerührt. Die Suspension wird nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert, mit Methanol, dann Wasser gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 25,9 g (80 % d.Th.) eines hellbraunen Pulvers der folgenden Formel erhalten

15



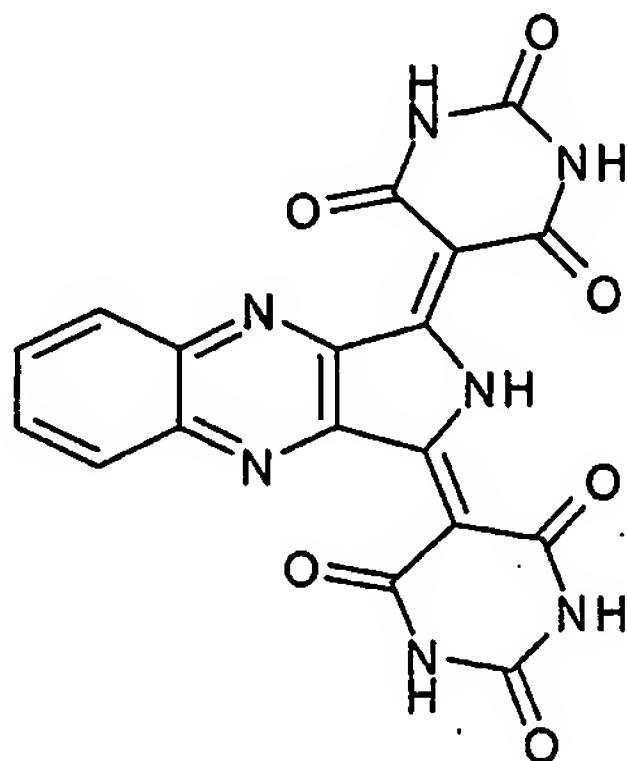
Schmelzpunkt: >300°C

MS (m/e): 583 [M+H]⁺, 605 [M+Na]⁺

Farbmittel

Beispiel 1: 1,3-Bis-(2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-4,9-diazabenzof[f]isoindol

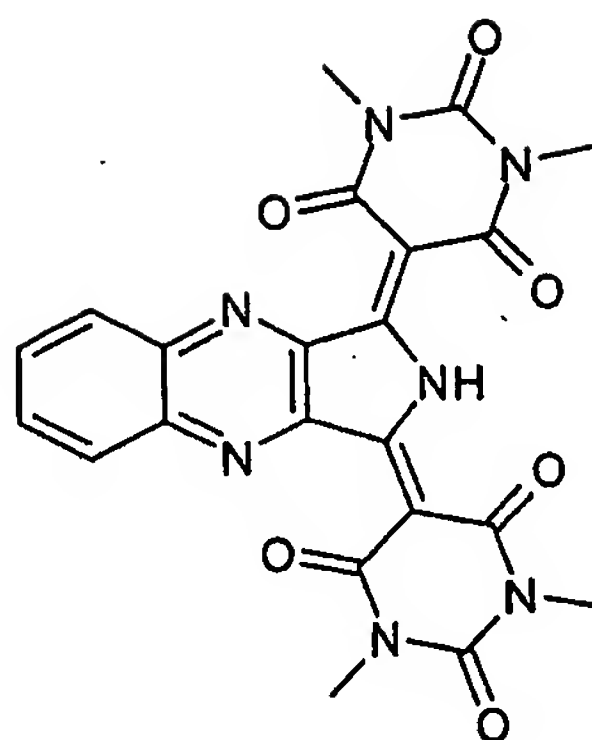
- 5 137 g 1-Amino-1-(2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yl)-3-(2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-4,9-diazabenzof[f]isoindol werden 30 min bei Raumtemperatur in 2060 ml Schwefelsäure (80 %) gerührt. Diese Lösung wird innerhalb von 15 min gleichmäßig unter Rühren in 4900 ml Wasser (20°C) getropft und weitere 30 min stehen gelassen. Die Suspension wird filtriert, mit Wasser
10 neutral gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 129 g (98 % d.Th.) einer gelben Verbindung der folgenden Formel erhalten



- 15 Schmelzpunkt: >300°C
MS (m/e): 420 [M+H]⁺, 442 [M+Na]⁺

Beispiel 2: 1,3-Bis-(1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-4,9-diazabenzof[f]isoindol

- 20 24 g 1-Amino-1-(1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yl)-3-(1,3-dimethyl-2,4,6-trioxo-tetrahydropyrimidin-5-yliden)-4,9-diazabenzof[f]isoindol werden 30 min bei Raumtemperatur in 480 ml konz. Schwefelsäure gerührt. Diese Lösung wird innerhalb von 15 min gleichmäßig unter Rühren in 4800 ml Wasser getropft und weitere 30 min stehen gelassen. Die Suspension wird filtriert, mit
25 Wasser neutral gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 16,7 g (72 % d.Th.) einer gelben Verbindung der folgenden Formel erhalten



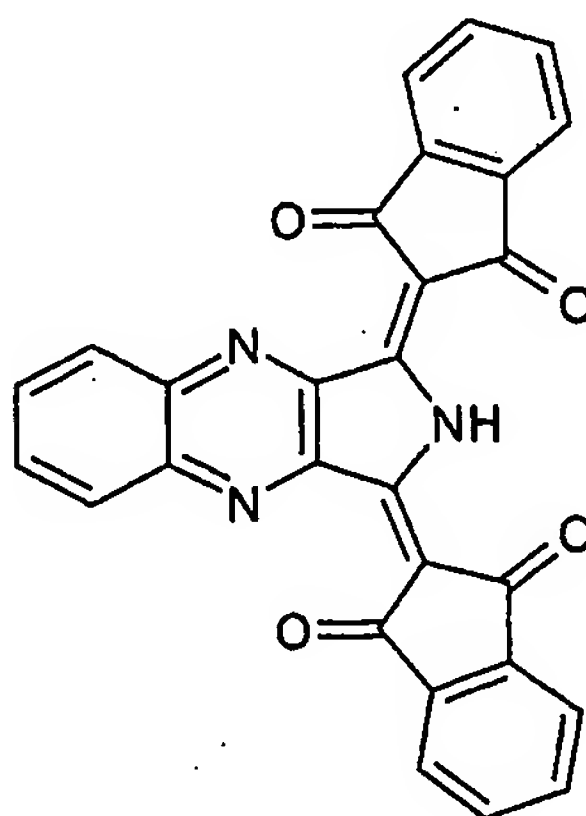
Schmelzpunkt: >300°C

MS (m/e): 476 [M+H]⁺, 498 [M+Na]⁺

5

Beispiel 3: 1,3-Bis-(1,3-dioxindan-2-yliden)-4,9-diazabenzof[5,6]indol

5,0 g 1-Amino-1-(1,3-dioxindan-2-yl)-3-(1,3-dioxindan-2-yliden)-4,9-diazabenzof[5,6]indol werden 30 min bei Raumtemperatur in 75 ml konz. Schwefelsäure gerührt. Diese Lösung wird innerhalb von 15 min gleichmäßig unter Rühren in
 10 180 ml Wasser getropft und weitere 30 min stehen gelassen. Die Suspension wird
 filtriert, mit Wasser neutral gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 4,49 g
 (93 % d.Th.) einer rotstichig gelben Verbindung der folgenden Formel erhalten



15

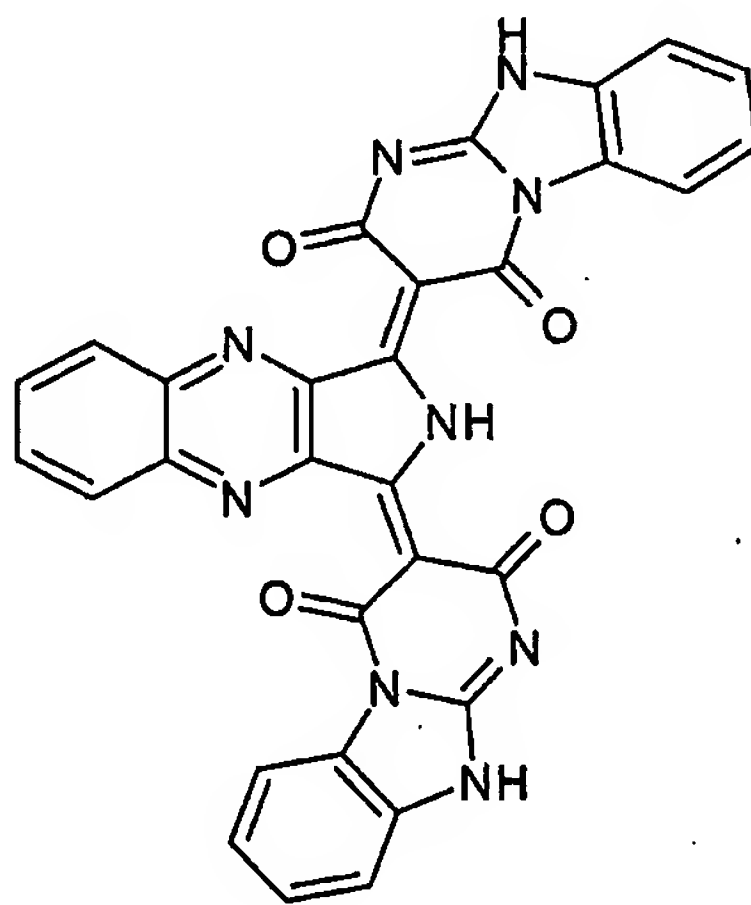
Schmelzpunkt: >300°C

MS (m/e): 476 [M+H]⁺, 498 [M+Na]⁺

Beispiel 4: 1,3-Bis-(2,4-dioxo-10H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-3-yliden)-
4,9-diazabenzof[f]isoindol

5,0 g 1-Amino-1-(2,4-dioxo-10H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-3-yl)-3-(2,4-
dioxo-10H-benzo[4,5]imidazo[1,2-a]pyrimidin-3-yliden)-4,9-diazabenzof[f]isoindol
5 werden 30 min bei Raumtemperatur in 75 ml konz. Schwefelsäure gerührt. Diese
Lösung wird innerhalb von 15 min gleichmäßig unter Rühren in 180 ml Wasser
getropft und weitere 30 min stehen gelassen. Die Suspension wird filtriert, mit
Wasser neutral gewaschen und bei 60°C getrocknet. Es werden 4,14 g (85 %
d.Th.) einer gelbstichig braunen Verbindung der folgenden Formel erhalten

10



Schmelzpunkt: >300°C

MS (m/e): 566 [M+H]⁺, 588 [M+Na]⁺

15

Anwendungsbeispiele

Zur Beurteilung der Eigenschaften der nach der Erfindung hergestellten Pigmente
auf dem Lacksektor wurden aus der Vielzahl der bekannten Lacke ein
20 aromatenhaltiger Alkydmelaminharzlack (AM) auf Basis eines mittelöligen
Alkydharzes und eines butanolveretherten Melaminharzes, sowie ein
aromatenfreier lufttrocknender Alkydharzlack (LA) auf Basis eines langöligen
Sojaalkydharzes ausgewählt.

Anwendungsbeispiel 1:

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 1 in AM-Lack ergibt farbstarke, im Vollton und in der Aufhellung grünstichig gelbe Lackierungen.

5 Anwendungsbeispiel 2:

Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 2 in LA-Lack ergibt farbstarke, im Vollton und in der Aufhellung rotstichig gelbe Lackierungen.

Anwendungsbeispiel 3:

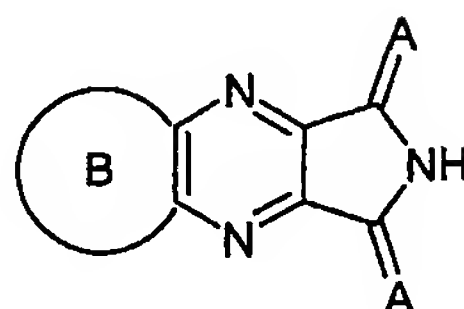
10 Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 3 in LA-Lack ergibt farbstarke, im Vollton und in der Aufhellung rotstichig gelbe Lackierungen.

Anwendungsbeispiel 4:

15 Eine Applikation des Pigments aus Beispiel 4 in LA-Lack ergibt im Vollton und in der Aufhellung rotstichig gelbe Lackierungen.

Patentansprüche:

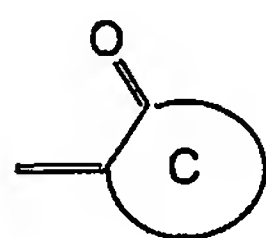
1. Verbindung der allgemeinen Formel (I)



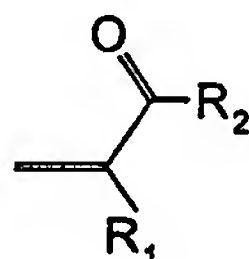
(I)

5

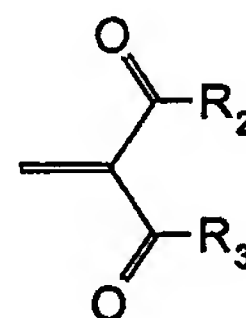
worin A eine Gruppe der allgemeinen Formel (II), (III), (IV) oder (V) ist



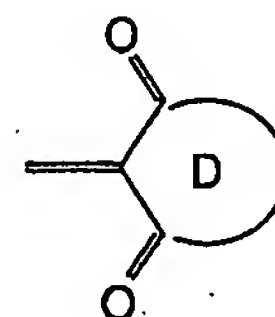
(II)



(III)



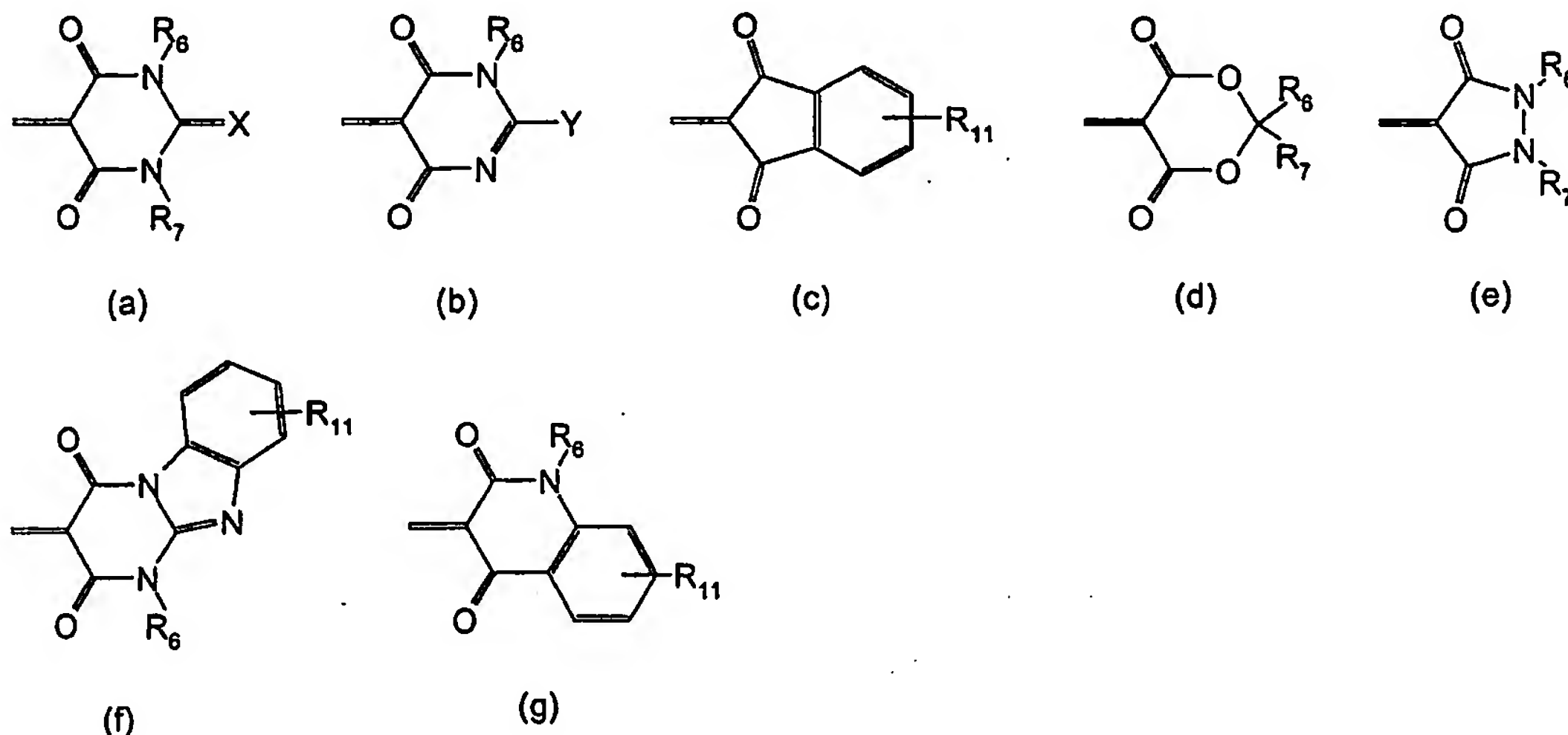
(IV)



(V)

- 10 worin C und D für eine alicyclische oder heterocyclische Gruppe stehen;
 R_1 für CN oder für einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S steht,
 und R_2 und R_3 unabhängig voneinander C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{24} -Aryl, OH, OR_4 oder NR_4R_5 bedeuten, worin R_4 und R_5 gleich oder verschieden
 15 sind und für Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, unsubstituiertes oder durch 1, 2, 3 oder 4 Reste Halogen, R^0 , OR^0 , SR^0 , NH_2 , NHR^0 , NR^0_2 , NO_2 , $COOH$, $COOR^0$, $CONH_2$, $CONHR^0$, $CONR^0_2$, CN , SO_3H , $SO_2(OR^0)$, SO_2R^0 , SO_2NHR^0 , $SO_2NR^0_2$ oder durch einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S substituiertes C_6 - C_{24} -Aryl oder
 20 einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S stehen,
 wobei R^0 für C_1 - C_{18} -Alkyl oder C_6 - C_{24} -Aryl steht;
 und B unsubstituiertes oder 1- bis 4-fach substituiertes ortho- C_6 - C_{18} -Arylen bedeutet.

2. Verbindung nach Anspruch 1, worin A einen zweiwertigen alicyclischen oder heterocyclischen Rest der Formeln (a) bis (g) bedeutet,



5

wobei R_6 und R_7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{25} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{24} -Aryl, C_1 - C_{25} -Alkyl-(C_6 - C_{10} -aryl), einen 5- bis 7-gliedrigen heteroaromatischen Rest mit 1, 2 oder 3 Heteroatomen aus der Gruppe N, O und S, $-(CH_2)_n-COR_8$ oder $-(CH_2)_m-OR_9$, stehen, worin R_8 für Hydroxy, Amino, unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach mit Hydroxy oder Amino substituiertes C_1 - C_{25} -Alkoxy, C_1 - C_{25} -Alkylamino, Di-(C_1 - C_{25} -alkyl)-amino, C_1 - C_{25} -Alkyl-(C_6 - C_{10} -aryl)-amino, (C_6 - C_{24} -Aryl)-amino, Di-(C_6 - C_{24} -Aryl)-amino, C_1 - C_{25} -Alkyl-(C_6 - C_{10} -aryl)-amino, oder C_2 - C_{24} -Alkenyloxy steht, und R_9 für Wasserstoff oder 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100 105 110 115 120 125 130 135 140 145 150 155 160 165 170 175 180 185 190 195 200 205 210 215 220 225 230 235 240 245 250 255 260 265 270 275 280 285 290 295 300 305 310 315 320 325 330 335 340 345 350 355 360 365 370 375 380 385 390 395 400 405 410 415 420 425 430 435 440 445 450 455 460 465 470 475 480 485 490 495 500 505 510 515 520 525 530 535 540 545 550 555 560 565 570 575 580 585 590 595 600 605 610 615 620 625 630 635 640 645 650 655 660 665 670 675 680 685 690 695 700 705 710 715 720 725 730 735 740 745 750 755 760 765 770 775 780 785 790 795 800 805 810 815 820 825 830 835 840 845 850 855 860 865 870 875 880 885 890 895 900 905 910 915 920 925 930 935 940 945 950 955 960 965 970 975 980 985 990 995 1000 1005 1010 1015 1020 1025 1030 1035 1040 1045 1050 1055 1060 1065 1070 1075 1080 1085 1090 1095 1100 1105 1110 1115 1120 1125 1130 1135 1140 1145 1150 1155 1160 1165 1170 1175 1180 1185 1190 1195 1200 1205 1210 1215 1220 1225 1230 1235 1240 1245 1250 1255 1260 1265 1270 1275 1280 1285 1290 1295 1300 1305 1310 1315 1320 1325 1330 1335 1340 1345 1350 1355 1360 1365 1370 1375 1380 1385 1390 1395 1400 1405 1410 1415 1420 1425 1430 1435 1440 1445 1450 1455 1460 1465 1470 1475 1480 1485 1490 1495 1500 1505 1510 1515 1520 1525 1530 1535 1540 1545 1550 1555 1560 1565 1570 1575 1580 1585 1590 1595 1600 1605 1610 1615 1620 1625 1630 1635 1640 1645 1650 1655 1660 1665 1670 1675 1680 1685 1690 1695 1700 1705 1710 1715 1720 1725 1730 1735 1740 1745 1750 1755 1760 1765 1770 1775 1780 1785 1790 1795 1800 1805 1810 1815 1820 1825 1830 1835 1840 1845 1850 1855 1860 1865 1870 1875 1880 1885 1890 1895 1900 1905 1910 1915 1920 1925 1930 1935 1940 1945 1950 1955 1960 1965 1970 1975 1980 1985 1990 1995 2000 2005 2010 2015 2020 2025 2030 2035 2040 2045 2050 2055 2060 2065 2070 2075 2080 2085 2090 2095 2100 2105 2110 2115 2120 2125 2130 2135 2140 2145 2150 2155 2160 2165 2170 2175 2180 2185 2190 2195 2200 2205 2210 2215 2220 2225 2230 2235 2240 2245 2250 2255 2260 2265 2270 2275 2280 2285 2290 2295 2300 2305 2310 2315 2320 2325 2330 2335 2340 2345 2350 2355 2360 2365 2370 2375 2380 2385 2390 2395 2400 2405 2410 2415 2420 2425 2430 2435 2440 2445 2450 2455 2460 2465 2470 2475 2480 2485 2490 2495 2500 2505 2510 2515 2520 2525 2530 2535 2540 2545 2550 2555 2560 2565 2570 2575 2580 2585 2590 2595 2600 2605 2610 2615 2620 2625 2630 2635 2640 2645 2650 2655 2660 2665 2670 2675 2680 2685 2690 2695 2700 2705 2710 2715 2720 2725 2730 2735 2740 2745 2750 2755 2760 2765 2770 2775 2780 2785 2790 2795 2800 2805 2810 2815 2820 2825 2830 2835 2840 2845 2850 2855 2860 2865 2870 2875 2880 2885 2890 2895 2900 2905 2910 2915 2920 2925 2930 2935 2940 2945 2950 2955 2960 2965 2970 2975 2980 2985 2990 2995 3000 3005 3010 3015 3020 3025 3030 3035 3040 3045 3050 3055 3060 3065 3070 3075 3080 3085 3090 3095 3100 3105 3110 3115 3120 3125 3130 3135 3140 3145 3150 3155 3160 3165 3170 3175 3180 3185 3190 3195 3200 3205 3210 3215 3220 3225 3230 3235 3240 3245 3250 3255 3260 3265 3270 3275 3280 3285 3290 3295 3300 3305 3310 3315 3320 3325 3330 3335 3340 3345 3350 3355 3360 3365 3370 3375 3380 3385 3390 3395 3400 3405 3410 3415 3420 3425 3430 3435 3440 3445 3450 3455 3460 3465 3470 3475 3480 3485 3490 3495 3500 3505 3510 3515 3520 3525 3530 3535 3540 3545 3550 3555 3560 3565 3570 3575 3580 3585 3590 3595 3600 3605 3610 3615 3620 3625 3630 3635 3640 3645 3650 3655 3660 3665 3670 3675 3680 3685 3690 3695 3700 3705 3710 3715 3720 3725 3730 3735 3740 3745 3750 3755 3760 3765 3770 3775 3780 3785 3790 3795 3800 3805 3810 3815 3820 3825 3830 3835 3840 3845 3850 3855 3860 3865 3870 3875 3880 3885 3890 3895 3900 3905 3910 3915 3920 3925 3930 3935 3940 3945 3950 3955 3960 3965 3970 3975 3980 3985 3990 3995 4000 4005 4010 4015 4020 4025 4030 4035 4040 4045 4050 4055 4060 4065 4070 4075 4080 4085 4090 4095 4100 4105 4110 4115 4120 4125 4130 4135 4140 4145 4150 4155 4160 4165 4170 4175 4180 4185 4190 4195 4200 4205 4210 4215 4220 4225 4230 4235 4240 4245 4250 4255 4260 4265 4270 4275 4280 4285 4290 4295 4300 4305 4310 4315 4320 4325 4330 4335 4340 4345 4350 4355 4360 4365 4370 4375 4380 4385 4390 4395 4400 4405 4410 4415 4420 4425 4430 4435 4440 4445 4450 4455 4460 4465 4470 4475 4480 4485 4490 4495 4500 4505 4510 4515 4520 4525 4530 4535 4540 4545 4550 4555 4560 4565 4570 4575 4580 4585 4590 4595 4600 4605 4610 4615 4620 4625 4630 4635 4640 4645 4650 4655 4660 4665 4670 4675 4680 4685 4690 4695 4700 4705 4710 4715 4720 4725 4730 4735 4740 4745 4750 4755 4760 4765 4770 4775 4780 4785 4790 4795 4800 4805 4810 4815 4820 4825 4830 4835 4840 4845 4850 4855 4860 4865 4870 4875 4880 4885 4890 4895 4900 4905 4910 4915 4920 4925 4930 4935 4940 4945 4950 4955 4960 4965 4970 4975 4980 4985 4990 4995 5000 5005 5010 5015 5020 5025 5030 5035 5040 5045 5050 5055 5060 5065 5070 5075 5080 5085 5090 5095 5100 5105 5110 5115 5120 5125 5130 5135 5140 5145 5150 5155 5160 5165 5170 5175 5180 5185 5190 5195 5200 5205 5210 5215 5220 5225 5230 5235 5240 5245 5250 5255 5260 5265 5270 5275 5280 5285 5290 5295 5300 5305 5310 5315 5320 5325 5330 5335 5340 5345 5350 5355 5360 5365 5370 5375 5380 5385 5390 5395 5400 5405 5410 5415 5420 5425 5430 5435 5440 5445 5450 5455 5460 5465 5470 5475 5480 5485 5490 5495 5500 5505 5510 5515 5520 5525 5530 5535 5540 5545 5550 5555 5560 5565 5570 5575 5580 5585 5590 5595 5600 5605 5610 5615 5620 5625 5630 5635 5640 5645 5650 5655 5660 5665 5670 5675 5680 5685 5690 5695 5700 5705 5710 5715 5720 5725 5730 5735 5740 5745 5750 5755 5760 5765 5770 5775 5780 5785 $5790</$

Alkoxycarbonyl-C₀-C₆-alkyl, Aminocarbonyl-C₀-C₆-alkyl, C₁-C₁₈-Alkylaminocarbonyl-C₀-C₆-alkyl, C₆-C₁₀-Arylaminocarbonyl-C₀-C₆-alkyl, Di(C₁-C₁₈-alkyl)-aminocarbonyl-C₀-C₆-alkyl, C₁-C₁₈-Alkyl-C₆-C₁₀-arylaminocarbonyl-C₀-C₆-alkyl oder Di(C₆-C₁₀-aryl)-aminocarbonyl-C₀-C₆-alkyl bedeuten.

5

4. Verbindung nach Anspruch 2, worin R₈ Hydroxy, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₁-C₁₈-Alkylamino, Di(C₁-C₁₈-alkyl)-amino, Benzylamino, C₆-C₁₀-Arylamino, Di(C₆-C₁₀-aryl)-amino oder (C₂-C₁₈)-Alkenyloxy bedeutet.

10

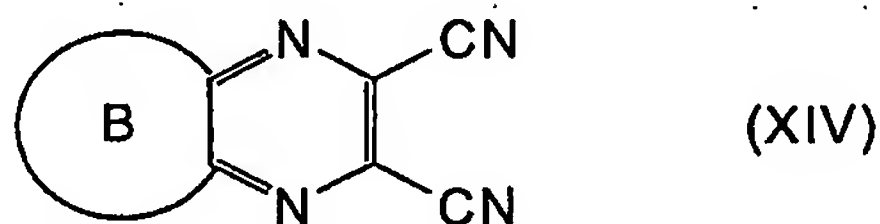
5. Verbindung nach Anspruch 2, worin R₁₁ Wasserstoff, Cl, Br, C₁-C₁₈-Alkyl, C₅-C₆-Cycloalkyl, Benzyl, C₆-C₁₀-Aryl, Pyridyl, Pyrrol, Thienyl, Imidazolyl, Oxazolyl, Thiazolyl, Pyrimidyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₁-C₁₈-Alkylthio, C₆-C₁₀-Arylthio, C₁-C₁₈-Alkylamino, C₆-C₁₀-Arylamino, Di(C₁-C₁₈-alkyl)-amino, C₁-C₁₈-Alkyl-(C₆-C₁₀-aryl)-amino, Di(C₆-C₁₀-aryl)-amino, SO₃H, C₁-C₁₈-Alkoxysulfonyl, C₁-C₁₈-Alkylsulfonyl, C₁-C₁₈-alkylaminosulfonyl oder Di(C₁-C₁₈-alkyl)-aminosulfonyl bedeutet.

15

6. Verfahren zur Herstellung einer Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, durch Umsetzung eines 2,3-Dicyanochinoxalins der Formel

20

(XIV)

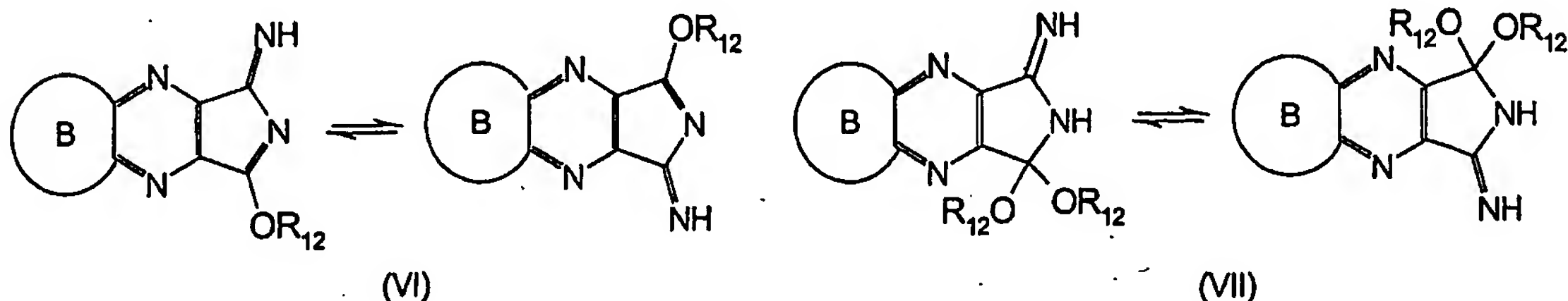


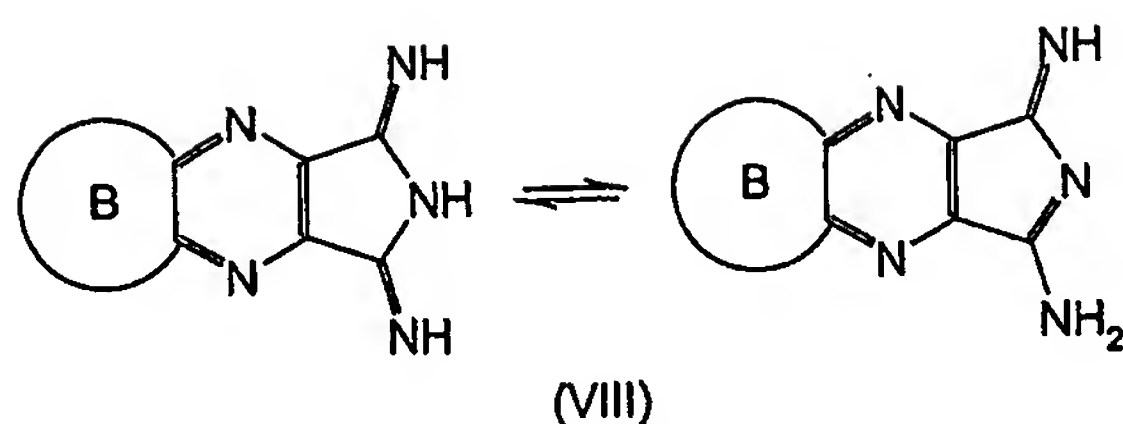
mit insgesamt mindestens 2 Äquivalenten Ammoniak und/oder Alkoholaten

MOR₁₂, worin M Natrium oder Kalium bedeutet, zu di- oder

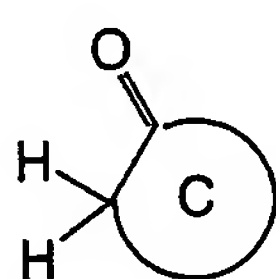
25

monoiminosubstituierten Diazabenzisindolen der Formeln (VI), (VII) oder (VIII),

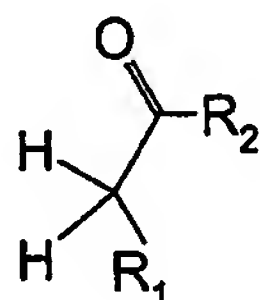




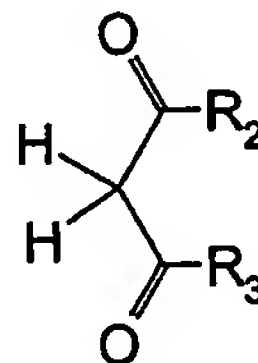
- worin R_{12} für C_1 - C_{18} -Alkyl oder $-(CH_2)_m-OH$ steht und m eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6 bedeutet, und eine C-C- Einheit auch durch eine Ethereinheit
- 5 C-O-C ersetzt werden kann,
- in einem Lösemittel oder Lösemittelgemisch unter basischen bis neutralen Bedingungen bei einer Temperatur von -20 bis $120^\circ C$, die anschließend in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch unter neutralen bis sauren
- 10 Bedingungen, mit mindestens 2 Äquivalenten einer Verbindung der Formeln (IX), (X), (XI) oder (XII)



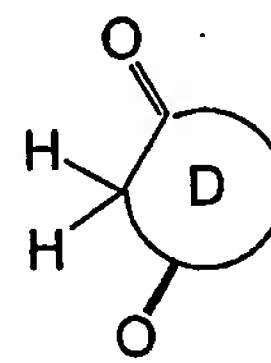
(IX)



(X)

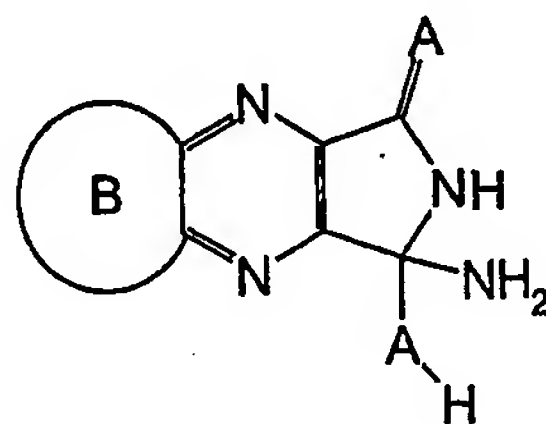


(XI)

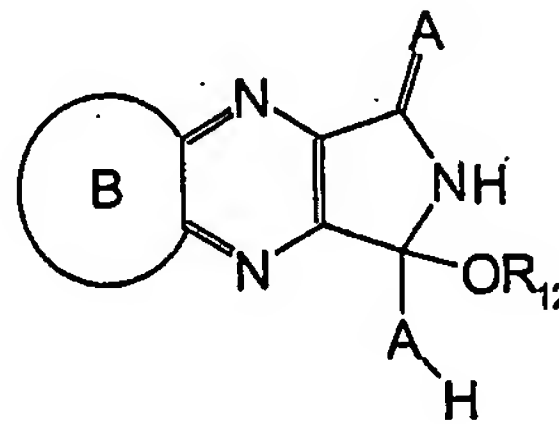


(XII)

- zu einem weiteren Zwischenprodukt der allgemeinen Formel (XIIIa) oder (XIIIb)
- 15



(XIIIa)

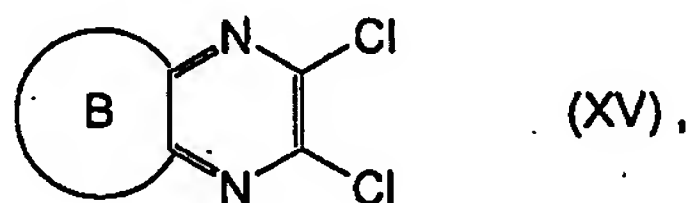


(XIIIb)

umgesetzt werden,

von dem anschließend ein Mol Ammoniak oder HOR_{12} eliminiert wird.

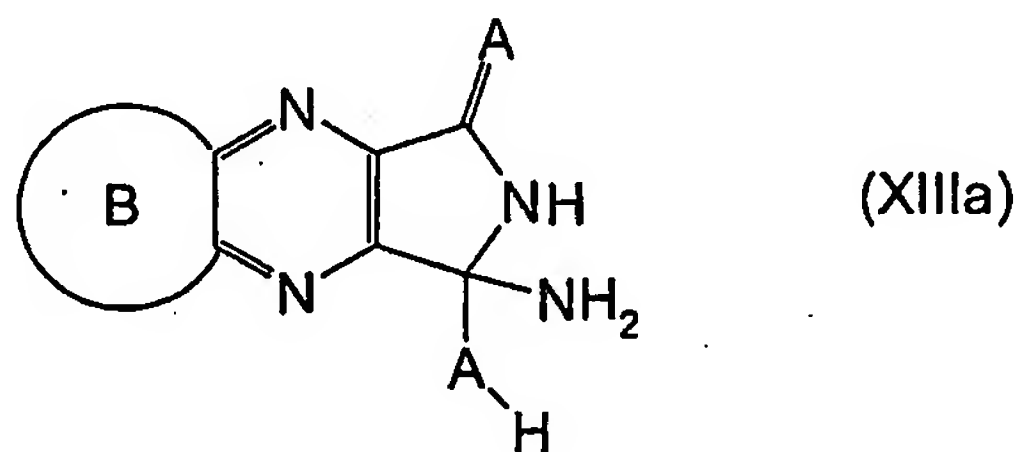
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das 2,3-Dicyanochinoxalin durch Umsetzung von 2,3-Dichlorchinoxalinen der Formel (XV)



5

mit einem Cyanid eines Hauptgruppen- oder Überganggruppenmetalls in einem organischen Lösungsmittel in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators bei erhöhten Temperaturen hergestellt wird.

10 8. Verbindung der allgemeinen Formel (XIIIa),



15 worin A und B die in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 genannten Bedeutungen haben.

9. Verwendung einer Verbindung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 zum Einfärben oder Pigmentieren von organischen oder anorganischen, hoch- oder niedermolekularen Materialien.

20

10. Verwendung nach Anspruch 9 als Farbmittel in Anstrichfarben auf öliger oder wässriger Grundlage, in Lacken, Tarnfarben, zum Spinnfärben, zum Massefärben oder Pigmentieren von Kunststoffen, in Druckfarben, in der Papiermassefärbung, für Saatgut, zur Herstellung von Tinten, Ink-Jet Tinten auf
25 wässriger oder nichtwässriger Basis, Mikroemulsionstinten und Tinten, die nach dem Hot-melt Verfahren arbeiten.

11. Verwendung nach Anspruch 9 als Farbmittel für elektrophotographische Toner und Entwickler, für Farbfilter, für elektronische Tinten, für Pulverlacke, sowie in optischen Schichten für die optische Datenspeicherung.
- 5 12. Zusammensetzung, enthaltend ein organisches oder anorganisches, hochmolekulares oder niedermolekulares Material und eine Verbindung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 in einer Menge von 0,005 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das organische oder anorganische Material.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/005459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09B57/04 C09B17/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 166 179 A (LOTSCH WOLFGANG) 28 August 1979 (1979-08-28) cited in the application Beispiele	1-12
Y	EP 0 038 548 A (MOBAY CHEMICAL CORP) 28 October 1981 (1981-10-28) Formel IV	1-12
Y	DE 196 44 077 A (BAYER AG) 7 May 1998 (1998-05-07) Formel IV	1-12
Y	US 4 384 060 A (ARAKI SHINGO ET AL) 17 May 1983 (1983-05-17) Beispiel 4	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

8 document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 August 2004

Date of mailing of the international search report

09/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bakboord, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005459

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4166179	A	28-08-1979	DE 2628409 A1	12-01-1978
			BE 856067 A1	27-12-1977
			CH 626389 A5	13-11-1981
			FR 2355886 A1	20-01-1978
			GB 1578576 A	05-11-1980
			IT 1078953 B	08-05-1985
			JP 1226342 C	31-08-1984
			JP 53000225 A	05-01-1978
			JP 59000535 B	07-01-1984
			US RE31986 E	17-09-1985
EP 0038548	A	28-10-1981	EP 0038548 A2	28-10-1981
			JP 56161469 A	11-12-1981
DE 19644077	A	07-05-1998	DE 19644077 A1	07-05-1998
			DE 59710301 D1	24-07-2003
			EP 1234813 A2	28-08-2002
			EP 0839879 A2	06-05-1998
			ES 2202532 T3	01-04-2004
			JP 10140066 A	26-05-1998
			TW 459022 B	11-10-2001
			US 6077339 A	20-06-2000
US 4384060	A	17-05-1983	JP 1209468 C	29-05-1984
			JP 56120756 A	22-09-1981
			JP 58041313 B	10-09-1983
			EP 0035358 A2	09-09-1981

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005459

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09B57/04 C09B17/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Researchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C09B

Researchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die researchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 4 166 179 A (LOTSCH WOLFGANG) 28. August 1979 (1979-08-28) in der Anmeldung erwähnt Beispiele	1-12
Y	EP 0 038 548 A (MOBAY CHEMICAL CORP) 28. Oktober 1981 (1981-10-28) Formel IV	1-12
Y	DE 196 44 077 A (BAYER AG) 7. Mai 1998 (1998-05-07) Formel IV	1-12
Y	US 4 384 060 A (ARAKI SHINGO ET AL) 17. Mai 1983 (1983-05-17) Beispiel 4	1-12

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

G Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

10. August 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Bakboord, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005459

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4166179	A	28-08-1979	DE 2628409 A1	12-01-1978
			BE 856067 A1	27-12-1977
			CH 626389 A5	13-11-1981
			FR 2355886 A1	20-01-1978
			GB 1578576 A	05-11-1980
			IT 1078953 B	08-05-1985
			JP 1226342 C	31-08-1984
			JP 53000225 A	05-01-1978
			JP 59000535 B	07-01-1984
			US RE31986 E	17-09-1985
EP 0038548	A	28-10-1981	EP 0038548 A2	28-10-1981
			JP 56161469 A	11-12-1981
DE 19644077	A	07-05-1998	DE 19644077 A1	07-05-1998
			DE 59710301 D1	24-07-2003
			EP 1234813 A2	28-08-2002
			EP 0839879 A2	06-05-1998
			ES 2202532 T3	01-04-2004
			JP 10140066 A	26-05-1998
			TW 459022 B	11-10-2001
			US 6077339 A	20-06-2000
US 4384060	A	17-05-1983	JP 1209468 C	29-05-1984
			JP 56120756 A	22-09-1981
			JP 58041313 B	10-09-1983
			EP 0035358 A2	09-09-1981